



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



⑪ Veröffentlichungsnummer: **0 184 740 B1**

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift: 06.03.91

⑤① Int. Cl.⁵: **C07C 67/02, C07C 67/03,
C11B 3/02, C11C 3/04**

②① Anmeldenummer: 85115217.3

②② Anmeldetag: 30.11.85

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Fettsäuremethylestern.

③① Priorität: 08.12.84 DE 3444893

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.06.86 Patentblatt 86/25

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
06.03.91 Patentblatt 91/10

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR IT LI NL SE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 127 104
US-A- 2 383 599
US-A- 2 383 601
US-A- 4 164 506

⑦③ Patentinhaber: **Henkel Kommanditgesellschaft
auf Aktien**
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
W-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

⑦② Erfinder: **Lepper, Herbert, Dr.**
Haydnstrasse 39
W-4000 Düsseldorf 13(DE)
Erfinder: **Friesenhagen, Lothar**
Bonner Strasse 14
W-4000 Düsseldorf 13(DE)

EP 0 184 740 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Fettsäuremethylestergemischen durch katalytische Umesterung aus natürlichen Fetten und Ölen, die freie Fettsäuren enthalten.

Fettsäuremethylester besitzen große technische Bedeutung als Ausgangsmaterial für die Herstellung von Fettalkoholen und anderen fettchemischen Produkten wie Estersulfonaten, Fettsäurealkanolamiden und Seifen. Die industrielle Herstellung der Fettsäuremethylester erfolgt überwiegend durch katalytische Umesterung (Alkoholyse) von Fettsäuretriglyceridgemischen, wie sie in den Fetten und Ölen pflanzlichen und tierischen Ursprungs vorliegen.

Native Fette und Öle enthalten fast immer beträchtliche Mengen freie Fettsäuren, wobei der Gehalt an freien Fettsäuren - je nach Ursprung des Materials und seiner Vorgeschichte - in einem weiten Bereich schwanken kann und fast immer oberhalb von 3 Gewichtsprozent liegt.

Für die Umesterung von natürlich vorkommenden Fettsäuretriglyceriden mit Alkoholen stehen verschiedene Verfahren zur Verfügung. Die Wahl der Verfahrensbedingungen ist in beträchtlichem Ausmaß von der Menge der in den Triglyceriden vorhandenen freien Fettsäuren abhängig.

In Gegenwart von alkalischen Katalysatoren können Fette und Öle bei 25 bis 100 °C mit einem 0,5- bis 1,0-molaren Überschuß an Alkohol unter Normaldruck zu den entsprechenden Fettsäureestergemischen umgeestert werden. Ein entsprechendes Verfahren ist als erste Stufe einer Seifenherstellung in der US-PS 2 360 844 beschrieben. Diese alkalikatalysierte drucklose Umesterung kann problemlos durchgeführt werden, solange man von Fetten und Ölen ausgeht, die weitgehend wasserfrei sind und deren Gehalt an freien Fettsäuren unter 0,5 Gewichtsprozent (entsprechend einer Säurezahl von etwa 1) liegt.

Nach einem anderen Verfahren können auch Fette und Öle mit einem höheren Gehalt an freien Fettsäuren in Gegenwart von Alkali- oder Zink-Katalysatoren bei 240 °C unter einem Druck von etwa 100 bar mit einem 7- bis 8-molaren Überschuß an Methanol zu den entsprechenden Fettsäuremethylestern umgeestert werden (Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 11 (1976), Seite 432). Gegenüber der Umesterung unter erhöhtem Druck zeichnet sich die drucklose Umesterung durch einen erheblich geringeren Methanolbedarf und - wegen der niedrigeren Reaktionstemperaturen - durch einen geringeren Energieaufwand aus. Darüber hinaus kommt die Umesterung unter Normaldruck ohne kostspielige Druckreaktoren aus. Aufgrund der Tatsache, daß in technischen Fetten und Ölen fast immer größere

Mengen an Wasser und Fettsäuren vorliegen, setzt die drucklose Umesterung eine Trocknung sowie eine Verringerung der Säurezahl - z.B. durch

vorhergehende Umwandlung der freien Fettsäuren in die entsprechenden Alkyl- oder Glycerinester im Zuge einer Vorveresterungsreaktion - voraus.

Die Vorveresterung der säurehaltigen Fette und Öle kann in Gegenwart von alkalischen Katalysatoren bei 240 °C und 20 bar durchgeführt werden (Ullmann, Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 11 (1976), Seite 432). Diese Art der Vorveresterung mit Methanol setzt wiederum die Verwendung von kostspieligen Druckreaktoren voraus.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, die Herstellung von Fettsäuremethylestern aus solchen Triglycerid-Ausgangsmaterialien zu erleichtern, die größere Mengen Wasser und freie Fettsäuren enthalten. Auf Basis einer Kombination aus Vorveresterung der freien Fettsäuren und anschließender Umesterung sollten beide Verfahrensstufen bei vergleichsweise niederen Temperaturen und ohne Verwendung von Druckreaktoren durchgeführt werden können. Darüber hinaus sollte der bei der Umesterung erforderliche Alkoholüberschuß mit Rücksicht auf die notwendigen Aufarbeitungs- und Reinigungsschritte möglichst gering gehalten werden. Insgesamt sollte die Herstellung von Fettsäuremethylestern energiesparend und kostengünstig gerade auch mit solchen Ausgangsmaterialien ermöglichen, wie sie als Fette und Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs anfallen.

Die Lösung dieser Aufgabe ist ein Verfahren zur Herstellung von Fettsäuremethylestern durch katalytische Umesterung von freien Fettsäuren enthaltenden natürlichen Fetten und Ölen mit Methanol, bei dem man

- a) in einer Vorveresterung die im Ausgangsmaterial vorhandenen freien Fettsäuren in Gegenwart von sauren Veresterungskatalysatoren bei 50 bis 120 °C und Drucken von Normaldruck bis 5 bar mit Methanol, das gegenüber den freien Fettsäuren im Überschuß vorhanden ist, verestert und die den Katalysator und einen Teil des Reaktionswassers enthaltende Alkoholphase abtrennt,
 - b) die verbleibende Ölphase extrahiert und
 - c) die behandelte Ölphase der alkalikatalysierten drucklosen Umesterung mit Methanol unterwirft,
- dadurch gekennzeichnet, daß man die verbleibende Ölphase zur Entfernung des restlichen Reaktionswassers bei 40 bis 60 °C mit einem Glycerin-Methanol-Gemisch extrahiert, in dem das Gewichtsverhältnis von Glycerin : Methanol 1 : 0,25 bis 1 : 1,25 beträgt.

Als Ausgangsmaterial für das erfindungsgemäße Verfahren kommen praktisch alle Fette und Öle

pflanzlichen oder tierischen Ursprungs in Betracht, soweit ihr Gehalt an freien Fettsäuren nicht von Natur aus so gering ist, daß sie ohne Nachteil der alkalikatalysierten drucklosen Umesterung direkt zugeführt werden können. Zu den möglichen Ausgangsmaterialien zählen insbesondere Kokosöl, Palmkernöl, Olivenöl, Rapsöl, Baumwollsaatöl, Schmalzöl, Fischöl und Rindertalg. Die Säurezahl der natürlichen Fette und Öle und damit ihr Gehalt an freien Fettsäuren kann in weiten Bereichen schwanken. So liegt beispielsweise die Säurezahl des handelsüblichen rohen Kokosöls in der Regel nicht über 20. Bei anderen Pflanzenölen liegt die Säurezahl guter Qualitäten unterhalb von 10; bei minderen Qualitäten können Werte von 20 bis 25 beobachtet werden. Technische Talge, die nach ihrer Säurezahl bewertet und gehandelt werden, besitzen - einem Gehalt an freien Fettsäuren von 1 bis 20 Gewichtsprozent entsprechend - Säurezahlen von etwa 1 bis 40, wobei gelegentlich auch noch höhere Werte auftreten können. In extremen Fällen kann die Säurezahl des Ausgangsmaterials für das erfindungsgemäße Verfahren Werte von 60 und darüber erreichen.

In der Stufe a) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der in den Triglyceridgemischen des Ausgangsmaterials vorhandene Anteil an freien Fettsäuren in Gegenwart von sauren Veresterungskatalysatoren mit im Überschuß vorhandenem Methanol verestert. Dazu werden vergleichsweise milde Reaktionsbedingungen gewählt, so daß eine Umesterung der Triglyceride mit Methanol nicht oder nicht in wesentlichem Ausmaß stattfindet. Das Verhältnis zwischen Triglycerid und Methanol wird dabei zweckmäßigerweise so gewählt, daß einerseits ein deutlicher Methanolüberschuß über die zu veresternde freie Säure vorhanden ist, und daß andererseits am Ende der Reaktion eine saubere Trennung in eine Öl- und eine Methanolphase gewährleistet ist. Zu diesem Zweck werden in der Stufe a) normalerweise auf 100 Volumenteile Ausgangsmaterial 20 bis 50 Volumenteile Methanol eingesetzt.

Höhere Einsatzmengen Methanol haben einen positiven Einfluß auf die Geschwindigkeit und die Vollständigkeit der Veresterung der freien Fettsäuren in der Verfahrensstufe a), obwohl die Löslichkeit des Methanols in den natürlichen Triglyceriden begrenzt und jeweils für eine gegebene Reaktionstemperatur als konstant vorgegeben ist. Gleichwohl hat es sich gezeigt, daß eine Erhöhung der Menge des Methanols eine schnellere und vollständigere Veresterung der freien Fettsäuren bewirkt. Mit Rücksicht auf die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens empfiehlt es sich jedoch, bei der Vorveresterung die Methanolmenge - wie angegeben - nach oben hin zu begrenzen, da die Rückgewinnung des überschüssigen Alkohols einen beträchtlichen Kostenfaktor darstellt.

Die Vorveresterung der Stufe a) wird in der Regel bei Normaldruck durchgeführt. Das Arbeiten bei geringem Überdruck kann in verschiedenen Fällen von Vorteil sein. Es kommen dann aber nur Drucke bis zu 5 bar in Betracht, zu deren Realisierung keine speziellen Druckreaktoren erforderlich sind.

Als Katalysatoren für die Stufe a) eignen sich im Prinzip alle sauren, nicht flüchtigen Veresterungskatalysatoren, beispielsweise die entsprechenden Systeme auf Basis von Lewis-Säuren, schwerflüchtige anorganische Säuren und ihre sauren Partialester sowie Heteropolysäuren. Besonders geeignet sind Alkyl-, Aryl- oder Alkarylsulfonsäuren wie z.B. Methansulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure und Dodecylbenzolsulfonsäure. Als Beispiel für schwerflüchtige anorganische Säuren und deren Partialester seien Schwefelsäure und Glycerinmonoschwefelsäure genannt. Geeignete Heteropolysäuren sind die Wolframat- und Molybdato-phosphorsäuren. Diese Katalysatoren kommen in der Regel in Mengen von 0,5 bis 5 Gewichtsteilen auf 100 Gewichtsteile Ausgangsmaterial zur Anwendung.

Zur Durchführung der Vorveresterung wurden die Reaktionspartner zusammen mit dem Katalysator unter kräftigem Rühren auf die vorgesehene Reaktionstemperatur erhitzt und dann so lange bei dieser Temperatur gehalten, bis die Säurezahl der Ölphase auf den gewünschten Wert abgesunken ist. Um in der Verfahrensstufe c) zu optimalen Ergebnissen zu kommen, vermindert man in der Stufe a) die Säurezahl der Ölphase vorzugsweise auf Werte unterhalb von 1.

Die Verfahrensstufe a) kann sowohl chargenweise als auch kontinuierlich durchgeführt werden. Bei kontinuierlicher Verfahrensweise können die Komponenten Alkohol und Öl im Gleichstrom und im Gegenstrom geführt werden.

Nach Beendigung der Reaktion beläßt man das Reaktionsgemisch ohne weiteres Rühren auf Temperaturen zwischen 40 und 60 °C. Dabei tritt eine Trennung in eine Öl- und eine Methanolphase ein. Die beiden flüssigen Phasen werden auf bekannte Weise getrennt. Die Methanolphase, die den größten Teil des Reaktionswassers und praktisch die gesamte Katalysatormenge enthält, wird zur Rückgewinnung des Katalysators und des Methanols destillativ aufgearbeitet. Der Katalysator verbleibt im Destillationsrückstand, der ohne weitere Reinigungsschritte wieder als Katalysatorzusatz in der Stufe a) des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzt werden kann.

Für die Extraktion der Ölphase in der Stufe b) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden Glycerin-Methanol-Gemische eingesetzt, in denen das Gewichtsverhältnis von Glycerin : Methanol 1 : 0,25 bis 1 : 1,25 beträgt. Als besonders zweckmä-

Big hat es sich hier erwiesen, mit Glycerin-Methanol-Gemischen zu arbeiten, wie sie bei der alkalikatalysierten drucklosen Umesterung nach Stufe c) des erfindungsgemäßen Verfahrens als "Glycerinphase" anfallen und die im Regelfall die Zusammensetzung

40 - 70 Gew.-%

Glycerin,

20 - 50 Gew.-%

Methanol,

5 - 15 Gew.-%

Fettderivate (Seifen, Methylester),

0,1 - 0,2 Gew.-%

freies Alkali

besitzen. Derartige Gemische können ohne vorausgehende Aufbereitung in der Verfahrensstufe b) eingesetzt werden. Zweckmäßigerweise werden für die Extraktion auf 100 Gewichtsteile Ölphase 10 bis 30 Gewichtsteile Glycerin-Methanol-Gemisch eingesetzt.

Zur Durchführung der Extraktion versetzt man die aus der Stufe a) hervorgegangene Ölphase mit der vorgesehenen Menge Glycerin-Methanol-Gemisch und rührt die erhaltene Mischung 1 bis 5 Minuten lang kräftig durch. Danach läßt man das Gemisch bis zur Phasentrennung ruhig stehen und trennt die extrahierte Ölphase ab. Im Sinne einer möglichst weitgehenden Abtrennung von noch vorhandenem Reaktionswasser und Katalysatorresten hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die gesamte Extraktion in der Stufe b) nicht bei Normaltemperatur, sondern bei 40 bis 60 °C vorzunehmen.

Die Stufe b) kann im Chargenbetrieb in einem einfachen Rührbehälter durchgeführt werden. In kontinuierlicher Arbeitsweise kann dieser Teilschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens in einer Rührkesselkaskade oder in einer mit statischen Mischelementen ausgestatteten Kolonne verwirklicht werden. Es ist auch möglich, die Ölphase und das Glycerin-Methanol-Gemisch im Gegenstrom kontinuierlich durch eine Extraktionskolonne zu führen.

In der abschließenden Stufe c) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die entsäuerten und weitgehend wasserfreien Triglyceride in an sich bekannter Weise der drucklosen alkalikatalysierten Umesterung mit Methanol unterworfen. Zweckmäßigerweise werden dabei folgende Bedingungen eingehalten:

Die Umesterung wird mit im wesentlichen wasserfreiem Methanol durchgeführt. In der Regel wird das Methanol in einem 50 bis 150 prozentigen Überschuß über die für die Umesterung erforderliche stöchiometrische Menge eingesetzt. Als Katalysatoren kommen vor allem Alkalimetallhydroxide, insbesondere Natrium- und Kaliumhydroxyd, und Alkalimetallalkoholate, insbesondere Natriummethylat, in Betracht. Bei der Bemessung der Katalysatormenge ist der in dem betreffenden Triglycerid

noch vorhandene Restgehalt an freien Fettsäuren zu berücksichtigen. Über die für die Neutralisation der freien Fettsäuren benötigte Menge hinaus kommen die Katalysatoren in Mengen von 0,05 bis 0,2 Gewichtsteilen pro 100 Gewichtsteile Triglycerid zur Anwendung.

Das Gemisch aus Triglycerid (Ölphase), Methanol und Katalysator wird unter Rühren auf die vorgesehene Reaktionstemperatur erwärmt. Die Umesterungsreaktion verläuft bereits bei 25 bis 30 °C mit ausreichender Geschwindigkeit. Im allgemeinen wird es jedoch vorgezogen, die Umesterungsreaktion bei Temperaturen von 50 bis 100 °C insbesondere bei Rückflußtemperatur, durchzuführen.

Wenn der gewünschte Umesterungsgrad erreicht ist, läßt man das Reaktionsgemisch ohne weiteres Rühren stehen, bis sich die Phasentrennung vollzogen hat. Anschließend werden die Phasen in bekannter Weise getrennt. Die Methanol enthaltende Glycerinphase wird in der Regel in der Stufe b) des erfindungsgemäßen Verfahrens als Extraktionsmittel verwendet, bevor sie in an sich bekannter Weise zu Glycerin und Methanol aufgearbeitet wird. Die Methylesterphase wird in an sich bekannter Weise über entsprechende Reinigungs- und Destillationsschritte zu den gewünschten Ausgangsmaterialien für organische Synthesen weiterverarbeitet.

Beispiel 1

In einem 400 l-Rührbehälter wurden 200 l (174 kg) Kokosöl (Säurezahl 15,1), 60 l (47,4 kg) Methanol und 1,6 kg p-Toluolsulfonsäure unter Rühren 15 Minuten lang zum Rückflußkochen erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde ohne weiteres Rühren auf etwa 50 °C abgekühlt, wobei eine saubere Trennung in eine Öl- und eine Methanolphase eintrat.

Der abgetrennten Ölphase (204 kg; Säurezahl 0,8; Wassergehalt 0,34 Gewichtsprozent; Methanolgehalt 14,1 Gewichtsprozent) wurden bei 50 bis 55 °C 40,8 kg Glycerin-Methanol-Gemisch aus der alkalikatalysierten drucklosen Umesterung (59,0 Gewichtsprozent Glycerin; 28,1 Gewichtsprozent Methanol; 12,8 Gewichtsprozent Fettderivate; 0,1 Gewichtsprozent freies Alkali) zugegeben. Die zweiphasige Mischung wurde 10 Minuten lang gerührt. Nach Beendigung des Rührvorganges erfolgte in wenigen Minuten eine klare Trennung der beiden Phasen. Nach dem Ablassen der Glycerinphase verblieben 196 kg Ölphase (Säurezahl 0,4; Wassergehalt 0,08 Gewichtsprozent; Methanolgehalt 10,6 Gewichtsprozent).

Die extrahierte Ölphase wurde mit 35 l (27,7 kg) Methanol und 0,3 kg Natriummethylat als Umesterungskatalysator unter Rühren 30 Minuten lang zum Rückflußkochen erhitzt. Danach wurde das

Reaktionsgemisch auf 50 °C abgekühlt. Die sich abscheidende methanolhaltige Glycerinphase wurde abgetrennt. Der verbleibende rohe Kokosfett-säuremethylester (188 kg) enthielt 0,4 Gewichtsprozent gebundenes Glycerin, 0,02 Gewichtsprozent Wasser und 8,1 Gewichtsprozent Methanol; seine Säurezahl betrug 0,04.

Der geringe Gehalt an gebundenem Glycerin läßt erkennen, daß die Umesterung mit einem sehr hohen Umsetzungsgrad verlaufen ist. Bezieht man diesen Wert auf den Gehalt an gebundenem Glycerin im eingesetzten Kokosöl (13,2 Gewichtsprozent), so ergibt sich, daß 97 % des gebundenen Glycerins bei der Umesterung freigesetzt wurden und im Rohmethylester nur noch 3 % vorhanden sind.

Vergleichsversuch 1

Wie in Beispiel 1 wurden 200 l (174 kg) Kokosöl (Säurezahl 15,1) mit 60 l (47,4 kg) Methanol in Gegenwart von 1,6 kg p-Toluolsulfonsäure unter Rühren bei 65 °C umgesetzt. Die erhaltene Ölphase (204 kg; Säurezahl 0,8; Wassergehalt 0,34 Gewichtsprozent) wurde direkt der drucklosen Umesterung zugeführt. Hierzu wurde die Ölphase mit 36,5 l (288 kg) Methanol und 0,3 kg Na-Methylat unter Rühren 30 Minuten lang zum Rückflußkochen erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 50 °C wurde die Methanol und Glycerin enthaltende untere Phase abgetrennt. Der rohe Kokosfett-säuremethylester (186 kg) enthielt 2,3 Gewichtsprozent gebundenes Glycerin, 0,09 Gewichtsprozent Wasser und 7,9 Gewichtsprozent Methanol; seine Säurezahl betrug 0,04.

Im vorliegenden Fall, d.h. ohne die im Beispiel 1 beschriebene Extraktion der Ölphase mit einem Glycerin-Methanol-Gemisch nach der Vorveresterung, ist die drucklose alkalikatalysierte Vorveresterung nur unvollständig verlaufen, wie der relativ hohe Wert für gebundenes Glycerin anzeigt. Von dem in den Glyceriden des Ausgangsöls gebundenen Glycerin wurden nur ca. 83 % freigesetzt.

Beispiel 2

Die in Beispiel 1 nach der Vorveresterung abgetrennte Methanolphase (21,3 kg) wurde unter einem Druck von 20 mbar bei 100 °C von Methanol und Wasser befreit. Bei der Analyse des Rückstandes wurden folgende Werte gefunden: 7,4 Gewichtsprozent Schwefel; 0,3 Gewichtsprozent Wasser; Säurezahl 131,9; Verseifungszahl 277,9.

Der Rückstand wurde mit 60 l (47,5 kg) Methanol (Wassergehalt 0,1 Gewichtsprozent) aufgenommen und mit 200 l (174 kg) Kokosöl

(Säurezahl 15,1) 15 Minuten lang bei 65 °C gerührt. Nach dem Abkühlen auf 50 °C wurden die beiden entstandenen Phasen getrennt. Die Analyse der erhaltenen Ölphase (210 kg) ergab folgende Werte: 0,29 Gewichtsprozent Wasser, 15,0 Gewichtsprozent Methanol; Säurezahl 0,8.

Dieses Beispiel zeigt, daß sich der eingesetzte Katalysator nach der Vorveresterung aus der Methanolphase leicht durch Abdestillieren des Methanols und des Reaktionswassers wiedergewinnen läßt. Bei der Wiederverwendung des Katalysators ist keine nennenswerte Beeinträchtigung der Aktivität festzustellen.

Beispiel 3

Die im Beispiel 2 angefallene Methanolphase wurde wiederum eingedampft und der Rückstand für eine weitere Vorveresterung eingesetzt. Dabei wurden annähernd die gleichen Ergebnisse wie in Beispiel 2 erhalten. Für die Ölphase wurden folgende Analysenwerte ermittelt: 0,33 Gewichtsprozent Wasser; 15,5 Gewichtsprozent Methanol; Säurezahl 0,9.

Beispiel 4

Analog Beispiel 1 wurden 200 l (174 kg) Kokosöl (Säurezahl 15,1) mit 60 l (47,4 kg) Methanol in Gegenwart von 0,8 kg Methansulfonsäure bei 65 °C umgesetzt.

Die abgetrennte Ölphase (204 kg) wurde bei 50 bis 55 °C mit 40,8 kg Glycerin-Methanol-Gemisch aus der alkalikatalysierten drucklosen Umesterung (55,0 Gewichtsprozent Glycerin; 33,7 Gewichtsprozent Methanol; 11,2 Gewichtsprozent Fettderivate; 0,1 Gewichtsprozent freies Alkali) 10 Minuten lang gerührt. Die Ölphase hatte nach der erneuten Phasentrennung eine Säurezahl von 0,5.

Die Ölphase (195 kg) wurde unter Zugabe von 35 l (27,7 kg) Methanol und 0,3 kg Natriummethylat bei 65 °C umgeestert. Der dabei erhaltene rohe Kokosfett-säuremethylester (185 kg) enthielt 0,5 Gewichtsprozent Glycerin, 0,02 Gewichtsprozent Wasser und 7,6 Gewichtsprozent Methanol; seine Säurezahl betrug 0,04.

Beispiel 5

Analog Beispiel 1 wurden 200 l (174 kg) Rindertalg (Säurezahl 21) mit 60 l (47,4 kg) Methanol in Gegenwart von 1,6 kg p-Toluolsulfonsäure vorverestert. Die aus dem Reaktionsgemisch abgetrennte Ölphase wurde mit 40,8 kg Glycerin-Methanol-Gemisch einer vorangegangenen alkalika-

talysierten drucklosen Umesterung extrahiert. Der vorveresterte Talg hatte nach der Abtrennung von der Glycerin-Methanol-Phase eine Säurezahl von 0,6.

Die Umesterung der Ölphase (192 kg) unter Zugabe von 30 l (23,7 kg) Methanol und 0,3 kg Natriummethylat bei 65 °C ergab 185 kg Talg-Fettsäuremethylester mit 0,4 Gewichtsprozent gebundenem Glycerin, 0,02 Gewichtsprozent Wasser, 6,1 Gewichtsprozent Methanol und Säurezahl 0,03.

Beispiel 6

Analog Beispiel 1 wurden 200 l (174 kg) Kokosöl (Säurezahl 15,1) mit 60 l (47,4 kg) Methanol in Gegenwart von 0,4 kg 98 gewichtsprozentiger Schwefelsäure 15 Minuten lang bei 65 °C zur Reaktion gebracht.

Die abgetrennte Ölphase (206 kg; Säurezahl 0,7; Wassergehalt 0,31 Gewichtsprozent; Methanolgehalt 11,3 Gewichtsprozent) wurde bei 50 - 55 °C mit 41,2 kg Glycerin-Methanol-Gemisch aus der alkalikatalysierten Umesterung (57,1 Gewichtsprozent Glycerin; 33,0 Gewichtsprozent Methanol; 9,8 Gewichtsprozent Fettderivate; 0,1 Gewichtsprozent freies Alkali) 10 Minuten lang gerührt. Nach der Phasentrennung wurden in der Ölphase 0,13 Gewichtsprozent Wasser und 11,6 Gewichtsprozent Methanol festgestellt; die Säurezahl betrug 0,2.

Die Ölphase (197 kg) wurde unter Zugabe von 35 l (27,7 kg) Methanol und 0,3 kg Natriummethylat bei 65 °C umgeestert. Der dabei erhaltene Kokosfettsäuremethylester (188 kg) enthielt 0,5 Gewichtsprozent Glycerin, 0,2 Gewichtsprozent Wasser und 6,1 Gewichtsprozent Methanol; die Säurezahl betrug 0,04.

Vergleichsversuch 2

Beispiel 6 wurde mit der Abwandlung wiederholt, daß die aus der Vorveresterung erhaltene Ölphase ohne zwischengeschaltete Extraktion mit Glycerin-Methanol-Gemisch direkt der alkalikatalysierten drucklosen Umesterung zugeführt wurde. Bei dieser Verfahrensweise wurde ein Kokosfettsäuremethylester erhalten, der 2 Gewichtsprozent gebundenes Glycerin enthielt.

Ein Vergleich mit Beispiel 6 zeigt, daß der Umsetzungsgrad bei der Umesterung des vorveresterten Öls beträchtlich verbessert werden kann, wenn das vorveresterte Öl vor der Umesterung mit einem Glycerin-Methanol-Gemisch extrahiert.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Fettsäuremethylestern durch katalytische Umesterung von freien Fettsäuren enthaltenden natürlichen Fetten und Ölen mit Methanol, bei dem man

- a) in einer Vorveresterung die im Ausgangsmaterial vorhandenen freien Fettsäuren in Gegenwart von sauren Veresterungskatalysatoren bei 50 bis 120 °C und Drucken von Normaldruck bis 5 bar mit Methanol, das gegenüber den freien Fettsäuren im Überschuß vorhanden ist, verestert und die den Katalysator und einen Teil des Reaktionswassers enthaltende Alkoholphase abtrennt,
- b) die verbleibende Ölphase extrahiert und
- c) die behandelte Ölphase der alkalikatalysierten drucklosen Umesterung mit Methanol unterwirft,

dadurch gekennzeichnet, daß man die verbleibende Ölphase zur Entfernung des restlichen Reaktionswassers bei 40 bis 60 °C mit einem Glycerin-Methanol-Gemisch extrahiert, in dem das Gewichtsverhältnis von Glycerin : Methanol 1 : 0,25 bis 1 : 1,25 beträgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Stufe a) auf 100 Volumenteile Ausgangsmaterial 20 bis 50 Volumenteile Methanol einsetzt.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Stufe a) bei Normaldruck arbeitet.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Stufe a) als Katalysatoren aliphatische und/oder aromatische Sulfonsäuren einsetzt.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Stufe a) die Säurezahl der Ölphase auf Werte unterhalb von 1 vermindert.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das verwendete Glycerin-Alkohol-Gemisch aus der alkalikatalysierten drucklosen Umesterung der Ölphase stammt.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man in der Stufe b) auf 100 Volumenteile Ölphase 10 bis 30 Volumenteile Glycerin-Methanol-Gemisch einsetzt.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Stufe c) bei 50 bis 100 °C durchführt.

Claims

1. A process for the production of fatty acid methyl esters by catalytic transesterification of natural fats and oils containing free fatty acids with methanol, in which
 - a) in a pre-esterification step, the free fatty acids present in the starting material are esterified with methanol present in excess over the free fatty acids in the presence of acidic esterification catalysts at 50 to 120 °C and under pressures of from normal pressure to 5 bar and the alcohol phase containing the catalyst and part of the water of reaction is separated off,
 - b) the remaining oil phase is extracted and
 - c) the treated oil phase is subjected to alkali-catalyzed pressureless transesterification with methanol,
 characterized in that, to remove the remaining water of reaction, the residual oil phase is extracted at 40 to 60 °C with a mixture of glycerol and methanol in which the ratio by weight of glycerol to methanol is from 1 : 0.25 to 1 : 1.25.
2. A process as claimed in claim 1, characterized in that from 20 to 50 parts by volume of methanol are used to 100 parts by volume of starting material in step a).
3. A process as claimed in claims 1 and 2, characterized in that step a) is carried out at normal pressure.
4. A process as claimed in claims 1 to 3, characterized in that aliphatic and/or aromatic sulfonic acids are used as catalysts in step a).
5. A process as claimed in claims 1 to 4, characterized in that the acid value of the oil phase is reduced to values below 1 in step a).
6. A process as claimed in claim 5, characterized in that the glycerol-alcohol mixture used emanates from the alkali-catalyzed pressureless transesterification of the oil phase.
7. A process as claimed in claims 1 to 6, characterized in that from 10 to 30 parts by volume of glycerol-methanol mixture are used to 100 parts by volume of oil phase in step b).
8. A process as claimed in claims 1 to 7, characterized in that step c) is carried out at 50 to 100 °C.

Revendications

1. Procédé pour la préparation d'esters méthyliques d'acides gras par transestérification catalytique de graisses et d'huiles naturelles contenant des acides gras libres, dans lequel
 - a) dans une pré-estérification, on estérifie les acides gras libres présents dans le produit de départ, en présence de catalyseurs d'estérification acides, à 50 - 120 °C et sous des pressions dans la plage de la pression normale à 5 bars, avec du méthanol qui est présent en excès par rapport aux acides gras libres, et on sépare la phase alcoolique contenant le catalyseur et une partie de l'eau de réaction,
 - b) on extrait la phase huileuse restante et,
 - c) on soumet la phase huileuse traitée à la transestérification sans pression avec du méthanol, catalysée par un alcali, caractérisé en ce que, pour l'élimination de l'eau de réaction résiduelle, on extrait la phase huileuse restante à 40 - 60 °C avec un mélange de méthanol et de glycérol, dans lequel le rapport pondéral du glycérol au méthanol va de 1 : 0,25 à 1 : 1,25.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, dans l'étape a), on utilise de 20 à 50 parties en volume de méthanol pour 100 parties en volume de produit de départ.
3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce que, dans l'étape a), on opère sous la pression normale.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que, dans l'étape a), on utilise en tant que catalyseurs des acides sulfoniques aliphatiques et/ou aromatiques.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que dans l'étape a), on abaisse l'indice d'acide de la phase huileuse à des valeurs inférieures à 1.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que le mélange de glycérol et d'alcool utilisé provient de la transestérification sans pression de la phase huileuse, catalysée par un alcali.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que, dans l'étape b), on utilise de 10 à 30 parties en volume de mélange de glycérol et de méthanol pour 100 parties en volume de phase huileuse.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on effectue l'étape c) à 50 - 100 ° C.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

8